

文章编号:1007-6492(1999)04-0014-03

## Ni-Zr-Al 基非晶合金催化剂的苯加氢反应动力学研究

张国胜<sup>1</sup>, 孙玉峰<sup>1</sup>, 刘晓芳<sup>2</sup>, 沈宁福<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 郑州工业大学材料研究中心, 河南 郑州 450002)

**摘 要:** 利用快速凝固技术制备了  $\text{Ni}_{23.3}\text{Zr}_{6.7}\text{Al}_{64}\text{Cu}_{2.3}\text{Ce}_{3.7}$  (原子数分数) 非晶态催化合金, 用碱洗抽 Al 的方法加以活化, 制成大比表面积 Ni 基非晶合金催化剂, 然后在苯加氢反应上测试了其催化性能。结果发现, 这种新型催化材料的比活性高出常规 Raney Ni 催化剂 37.5%; 反应动力学分析表明, 其反应级数对氢基本上表现为一级, 反应活化能约为 31.2 kJ/mol, 低于常规 Raney Ni 催化剂。最后推导出其在苯加氢反应上的动力学方程。

**关键词:** 非晶合金; Ni-Zr-Al 合金; 催化; 苯加氢; 反应动力学

**中图分类号:** TQ 032.41 **文献标识码:** A

### 0 引言

非晶合金催化剂是近年来在国内外倍受关注的一种新型催化材料, 这种新型催化材料由于具有潜在的高活性和对化学反应的高选择性而展现出良好的应用前景<sup>[1,2]</sup>。近年来, 借鉴 Raney Ni 催化剂活化处理方法, 用以扩大非晶合金比表面积正引起人们的重视<sup>[3~5]</sup>。正是基于这种思路, 本文设计了 Ni-Zr-Al 系非晶态催化合金, 用碱洗抽 Al 的方法加以活化, 获得了具有较大比表面积的 Ni 基非晶合金催化剂, 并在苯加氢反应上测试了其催化性能。

### 1 实验方法

母合金用纯元素配制, 在真空中频感应炉中熔炼。非晶合金的制备采用单辊旋转法, 加热温度 1823 K, 辊轮线速度 32 m/s, 条带厚度约为 45  $\mu\text{m}$ 。用 XRD 鉴定为非晶态结构。用化学分析方法测量出条带的成分为  $\text{Ni}_{23.3}\text{Zr}_{6.7}\text{Al}_{64}\text{Cu}_{2.3}\text{Ce}_{3.7}$  (原子数分数)。将非晶条带研磨成粉, 取粒度小于 100  $\mu\text{m}$  的合金粉进行活化处理。NaOH 溶液浓度 6 mol/L, 活化温度 348 K, 活化时间 25 ~ 40 min。XRD 分析表明, 活化 25 min 后, 试样仍保持非晶态结构; 活化 40 min 后, 试样中有纳米晶 Ni 析出。本文用这两种试样进行催化性能测试。苯加氢反应在国产

FYX05A 型高压反应釜中进行, 磁力搅拌, 热电偶测温。

### 2 实验结果

#### 2.1 与常规催化剂的苯加氢催化活性比较

在参考相关文献[5,6]的基础上, 确定了如表 1 所示的反应条件, 进行密闭反应实验。得到的氢压下曲线见图 1 所示, 平均加氢速率见表 2 所示。从中可以看到 Ni-Zr-Al 基非晶合金催化剂的活性略低于常规 Raney Ni 催化剂。考虑到前者的比表面积小于后者, 本文进行了比活性(加氢速率/比表面积)计算, 结果发现非晶催化剂的比活性比常规催化剂高出约 37.5%。而活化过程中发生晶化的催化剂试样的活性与基本保持非晶结构的催化剂相比略有降低。

表 1 苯加氢反应工艺参数

起始氢压/MPa	反应温度/K	催化剂用量/g	苯投料量/ml	搅拌速率/(r/min)
3.0	330	1.0	100	600 ~ 1000

表 2 催化剂的平均加氢速率及比活性

催化剂	比表面积 $\sigma/(\text{m}^2/\text{g})$	$\Delta P/(\text{MPa})$	$(-r_{\text{H}_2})/(\text{mol}/(\text{gcat} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^3))$	比活性
非晶试样	52.6	1.85	0.1094	$2.09 \times 10^{-3}$
晶化试样	54.7	1.83	0.1082	$1.99 \times 10^{-3}$
Raney Ni	78.0	2.01	0.1188	$1.52 \times 10^{-3}$

说明: 比活性 =  $-r_{\text{H}_2}/\sigma$ 。

收稿日期: 1999-06-30; 修订日期: 1999-08-20

基金项目: 化工部重点基础研究资助项目(93-23-01)

作者简介: 张国胜(1966-), 男, 河南省温县人, 郑州工业大学讲师, 北京科技大学博士研究生, 主要从事非晶态催化剂方面的研究。

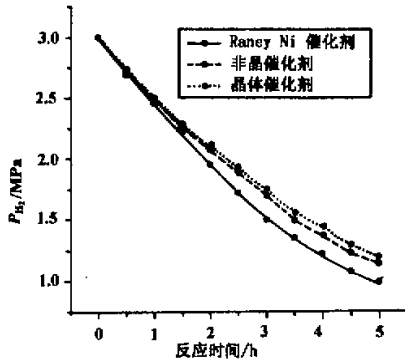


图1 3种催化剂的氢压下降曲线

2.2 反应条件对非晶态催化剂性能的影响

为了进一步了解 Ni-Zr-Al 基非晶合金催化剂的苯加氢催化特性,本文考察了氢压和反应温度对其催化活性的影响。

首先考察了氢压的影响.氢压变化幅度为0.5~3.0 MPa,其他反应条件同表1.得到的实验结果见表3所示.从表中可以看出:随着氢压的增大,反应速率明显的增加.其次考察了反应温度的影响.反应温度的变化范围为290~370 K,氢压固定为1.0 MPa,其他反应条件同表1.得到的实验结果见表4所示.同样地,随着反应温度的提高,反应速率也明显提高.总之,实验结果表明,非晶态催化剂对氢压和反应温度均很敏感。

表3 不同氢压下非晶催化剂的加氢速率

$P_{H_2}/\text{MPa}$	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
$-r_{H_2}/(\text{mol}/(\text{gcat}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^3))$	0.0223	0.0323	0.0572	0.1043	0.1613

表4 不同反应温度下非晶催化剂的加氢速率

$T/\text{K}$	290	330	350	370
$(-r_{H_2})/(\text{mol}/(\text{gcat}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^3))$	0.0087	0.0323	0.0577	0.1130

3 反应动力学分析

相关研究表明,化学反应速率一般包含两种因素的影响,一是温度效应,二是浓度效应,即化学反应速率

$$r = f_T(T) \cdot f_C(C), \quad (1)$$

通常将温度效应用常数的形式表示,将浓度效应用幂函数的形式表示,即

$$r = k \cdot C^n, \quad (2)$$

且  $k = k_0 \exp(-E/(RT))$ . (3)

式中: $k$ 表示温度效应,称为化学反应速率常数; $n$ 为反应级数; $k_0$ 为频率因子; $E$ 为反应活化能。

对于本文所研究的苯加氢反应,由于氢为气态,又可以用氢压的形式来表示浓度效应,此时用氢表示的反应速率为

$$-r_{H_2} = k_P \cdot P_{H_2}^n, \quad (4)$$

且显然有

$$k_P = k/(RT)^n. \quad (5)$$

据此,可以利用上述实验结果对非晶态催化剂在苯加氢反应上的反应动力学进行分析。

3.1 反应级数

对式(4)两边取对数,得

$$\ln(-r_{H_2}) = \ln k_P + n \cdot \ln(P_{H_2}) \quad (6)$$

这样,就将反应级数与氢压之间的级数关系改为线性关系.利用表3所示的实验结果,可得到如表5所示的计算数据。

表5 反应级数求解数据

$\ln P_{H_2}$	-0.6931	0	0.4055	0.6931	1.0986
$\ln[(-r_{H_2}) \times 10^3]$	3.1028	3.4738	4.0460	4.6477	5.0834

根据这些数据,可以利用最小二乘法进行线性回归,求解出反应级数  $n = 1.158$ ,图2是求解反应级数的图解示意。

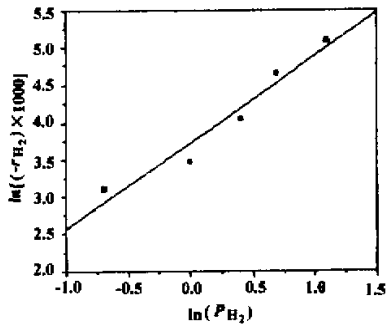


图2 反应级数求解示意图

3.2 反应活化能

将式(3)两边取对数,得到 Arrhenius 公式的另一种形式

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT, \quad (7)$$

此时  $\ln k$  与  $1/T$  呈线性关系.利用表4所示的实验结果,可得到如表6所示的计算数据。

表6 反应活化能求解数据

$T^{-1} \times 10^3$	$P_{H_2}/\text{MPa}$	$k_P$	$k$	$\ln k$
3.448	1.0	0.0087	72.5904	4.28
3.030	1.0	0.0323	314.0404	5.75
2.857	1.0	0.0577	601.1366	6.40
2.703	1.0	0.1130	1256.4165	7.14

根据这些数据,可以利用最小二乘法进行线性回归,求解出  $1/T$  对  $\ln k$  的斜率

$$-E/R = -3754.84,$$

于是得到反应活化能

$$E \approx 31.2 \text{ kJ/mol},$$

图 3 是求解反应活化能的图解示意.

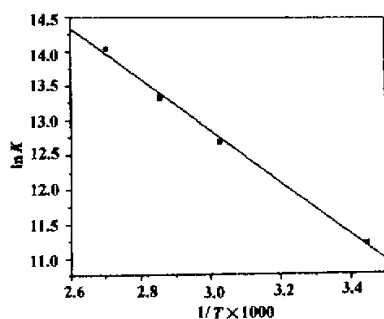


图 3 Ni-Zr-Al 基非晶合金催化剂在苯加氢反应上的 Arrhenius 图

### 3.3 反应速率表达式

根据表 6 的计算数据,还可以求出

$$\ln k_0 \approx 17.19,$$

即

$$k_0 \approx 2.914 \times 10^7.$$

于是得到反应速率

$$-r_{H_2} = 2.914 \times 10^7 \times \exp(-3754.84/T) \times C_{H_2}^{1.158}.$$

这就是 Ni-Zr-Al 基非晶合金催化剂在苯加氢反应上的化学反应动力学表达式.

R.D. Chaudhari<sup>[7]</sup>等人的研究表明,不饱和有机物的催化加氢反应对氢表现为一级.本文的研究结果与此基本相符.常规 Raney Ni 催化剂在苯加氢反应上的活化能约为 54 kJ/mol<sup>[8]</sup>.与常规 Raney Ni 催化剂相比,非晶态催化剂的活化能显著降低.这说明非晶态催化剂具有比常规催化剂高的催化活性潜能.当然,由于本文制备的非晶态催化剂的比表面积仍然不够高,所以其总活性低于常规晶态 Raney Ni 催化剂.事实上,由于常规晶态 Raney Ni 催化剂中的 Ni 含量远高于非晶态催化剂,本文用化学分析方法测定前者约为 93.4%(原子数分数),后者为 33.03%(原子数分数),若照此计算,非晶态催化剂中单位 Ni 的比活性应比常规晶态 Raney Ni 催化剂中单位 Ni 的活性高出约 106%.当然,本文实验结果也说明,这种非晶态催化剂仍需进一步提高比表面积,才能成为真正的实用催化剂.

## 4 结论

(1) 在苯加氢反应上,  $Ni_{23.3}Zr_{6.7}Al_{64}Cu_{2.3}Ce_{3.7}$  催化剂的比活性高出常规 Raney Ni 催化剂约为 37.5%,但由于其比表面积不够大,所以总活性略低于后者.

(2) 非晶  $Ni_{23.3}Zr_{6.7}Al_{64}Cu_{2.3}Ce_{3.7}$  催化剂在苯加氢上的反应级数对氢表现约为一级,与常规 Raney Ni 催化剂基本一致;活化能约为 31.2 kJ/mol,低于常规晶态 Raney Ni 催化剂.

(3) 非晶  $Ni_{23.3}Zr_{6.7}Al_{64}Cu_{2.3}Ce_{3.7}$  催化剂的苯加氢反应速率表达式为

$$-r_{H_2} = 2.914 \times 10^7 \times \exp(-3754.84/T) \times C_{H_2}^{1.158}.$$

## 参考文献:

- [1] YOKOYAMA A, KOMIYAMA H, INOUE H, et al. The hydrogenation of carbon monoxide by amorphous ribbons[J]. J Catal, 1981, 68: 355.
- [2] KISFALUDI G, SCHAY Z, GUZI L, et al. Surface structure and catalytic activity of rapidly quenched amorphous iron based alloys[J]. Applied Surface Science, 1987, 28: 111.
- [3] GROS J, HAMAR - THIBAUT S, JOUD J. Influence of Additions on the Structure of Rapidly Solidified  $Ni_2Al_3$  Alloy[J]. J Mater Sci, 1989, 24: 2987.
- [4] 张国胜. 快凝 NiAl 基催化剂制备脂肪伯胺反应参数的优化[J]. 郑州工业大学学报, 1996, 20(1): 12-14.
- [5] 闵恩泽. 工业催化剂的研制与开发[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997. 195.
- [6] 李同信, 李惠敏, 崔 山, 等. 非晶态 Ni-B 合金对苯加氢催化行为的研究[J]. 催化学报, 1991, 12(6): 483.
- [7] CHAUDHARI R V, JACANATHAN R, KOLHE D S, et al. Kinetic modeling of hydrogenation of butynediol using 0.2% Pd/C catalyst in a slurry reaction[J]. Applied Catalysis, 1987, 29: 141.
- [8] PAGEJ F. 接触催化[M]. 李宜文, 黄志渊, 译. 北京: 石油工业出版社, 1984.

(下转 32 页)

- [3] 施楚贤.砌体结构理论与设计[M].北京:中国建筑工业出版社,1992.
- [4] 唐佑新.砌体结构局部受压试验及计算方法[A].钱义良,施楚贤.砌体结构研究论文集[C].长沙:湖南大学出版社,1989.
- [5] 杨卫忠.砌体局部均匀受压强度计算[J].郑州工业大学学报,1998,19(1):64-69.

## Calculation of Bearing Capacity of Locally - compressed Masonry under Bearer

YANG Wei - zhong<sup>1</sup>, WANG Li<sup>2</sup>, ZHANG Shi - hong<sup>3</sup>, Wang Feng - wen<sup>4</sup>

(1.College of Civil & Building Engineering,Zhengzhou University of Technology,Zhengzhou 450002,China; 2.Institute of Designing,General Construction Company of Henan,Zhengzhou 450003,China; 3.Henan Film Showing Company,Zhengzhou 450000,China; 4.Architecture Design Office of Changyuan,Changyuan 453400,China)

**Abstract:** This paper analyses some disadvantages of the bearing capacity of masonry under stiffness bearer in China code(GBJ 10 - 89). Taking into consideration of the characteristics of masonry under eccentric compression, the relationship between stress and strain of masonry under axial compression is revised. Based on the assumption of plain section and balance condition, the formula of local bearing capacity of masonry under stiffness bearer is deduced. The formula has many advantages such as simplicity, clear conception etc. It is found that the calculation results conform well with that of the experiments.

**Key words:** masonry structure; stiffness bearer; local compression; bearing capacity

(上接 16 页)

## The Reaction Kinetics of Ni - Zr - Al Based Amorphous Alloy Catalyst on Hydrogenation of Benzene

ZHANG Guo - sheng<sup>1</sup>, SUN Yu - feng<sup>1</sup>, LIU Xiao - fang<sup>2</sup>, SHEN Ning - fu<sup>2</sup>

(1.College of Materials Science & Engineering, University of Science & Technology of Beijing, Beijing 100083, China; 2. Research Center for Materials, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** In this paper,  $\text{Ni}_{23.3}\text{Zr}_{6.7}\text{Al}_{64}\text{Cu}_{2.3}\text{Ce}_{3.7}$  amorphous alloy is prepared by rapid solidification and activated by leaching Al out. Ni - Zr based amorphous catalyst is thus obtained, its BET specific surface area is above  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . The catalytic property on hydrogenation of benzene is then tested. It is found that the specific surface activity of the amorphous catalyst is 37.5% higher than that of the conventionally prepared Raney Ni catalyst. Kinetic analyses show that the reaction class of amorphous catalyst for hydrogen is about one and the reaction activation energy is about  $31.2 \text{ kJ/mol}$ . Finally, the reaction velocity equation is worked out.

**Key words:** amorphous alloy; Ni - Zr - Al alloy; catalysis; hydrogenation of benzene; reaction kinetics